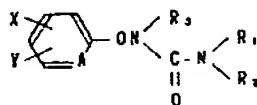


EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01131146
PUBLICATION DATE : 24-05-89

APPLICATION DATE : 01-07-88
APPLICATION NUMBER : 63164658



I

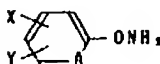
APPLICANT : KUMIAI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : NAKAMURA YASUO;



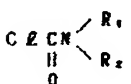
II

INT.CL. : C07C127/17 A01N 47/28 A01N 47/28
A01N 47/34 A01N 47/36 A01N 47/38
C07C127/19 C07D209/08 C07D213/64



III

TITLE : ARYLOXYUREAS, PRODUCTION
THEREOF AND HERBICIDE
COMPRISING SAID UREAS AS ACTIVE
INGREDIENT



IV

ABSTRACT : NEW MATERIAL: A compound shown by formula I [A is CH or H; X and Y are H, Cl, trifluoromethyl or methoxy with the proviso that X and Y are not H at the same time; X₁ is phenyl, benzyl or furfuryl; R₂ is H or lower alkyl; R₃ is H or group shown by formula II (R₄ is lower alkyl)].

EXAMPLE: 3-(3,5-Dichlorophenoxy)-1-methyl-1-phenylurea.

USE: A herbicide effective against weeds of paddy field such as barnyard millet, umbrella plant or bulrush and weeds of plowed field such as large crab-grass, common lamb's-quarters or posumbu knotweed, not imparting phytotoxicity to crops.

PREPARATION: An aryloxyamine shown by formula III is reacted with a carbamic acid chloride shown by formula IV (R₂' is lower alkyl) in the presence of a base (e.g., pyridine) at 0-100°C to give a compound shown by formula I. An inert solvent such as benzene is used as a solvent.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-131146

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月24日

C 07 C 127/17
A 01 N 47/28

1 0 2

6785-4H
8519-4H
8519-4H※

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全16頁)

⑮ 発明の名称 アリールオキシ尿素類、その製造法およびそれを有効成分として含有する除草剤

⑯ 特 願 昭63-164658

⑰ 出 願 昭63(1988)7月1日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)7月2日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-163973

㉑ 発 明 者 橋 本 勲 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

㉒ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉓ 出 願 人 クミアイ化学工業株式会社 東京都台東区池之端1丁目4番26号

㉔ 代 理 人 弁理士 柳 原 成
最終頁に続く

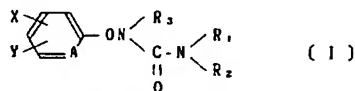
明 細 書

1. 発明の名称


アリールオキシ尿素類、その製造法およびそれを有効成分として含有する除草剤


2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(Ⅰ)



(式中、Aは=CH-又は窒素原子を示し、XおよびYは水素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基又はメトキシ基を示し(ただしX、Yがともに水素原子であることはない)、R₁はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、 α 、 α -ジメチルベンジル基、フルフリル基又はテトラヒドロフルフリル基を示し、R₂は水素原子又は低級アルキル基を示し、あるいはR₁とR₂とがそれらと結合している窒素原子

とともに  を形成していてもよく、R₂

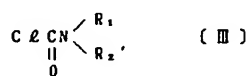
は水素原子又は  (ここで、R₄は低

級アルキル基又は低級アルコキシ基を示す。)で表される基を示す。)で表されるアリールオキシ尿素類。

(2) 一般式(Ⅱ)



(式中、Aは=CH-又は窒素原子を示し、XおよびYは水素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基又はメトキシ基を示す(ただしX、Yがともに水素原子であることはない。))で表わされるアリールオキシアミン類と一般式(Ⅲ)

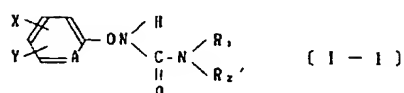


(式中、R₁はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、 α 、 α -ジメチルベンジル基、フルフリル基又はテトラヒドロフルフリル基を示し、R₂'は低級アルキル基を示し、ある

いは R_1 と R_2' とがそれらと結合している窒素

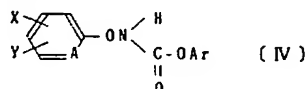
原子とともに  を形成していてもよい。)]

で表わされるカルバミン酸塩化物とを塩基の存在下に反応させることを特徴とする一般式 (I-1)

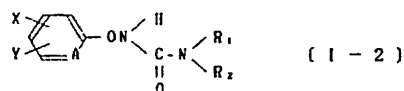


(式中、A、X、Y、 R_1 および R_2' は前記と同じ。) で表わされるアリールオキシ尿素類の製造方法。

(3) 一般式 (IV)

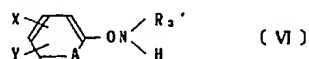


(式中、Aは $=\text{CH}-$ 又は窒素原子を示し、XおよびYは水素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基又はメトキシ基を示す。(ただし

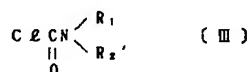


(式中、A、X、Y、 R_1 および R_2' は前記と同じ。) で表わされるアリールオキシ尿素類の製造方法。

(4) 一般式 (VI)



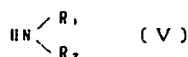
(式中、Aは $=\text{CH}-$ 又は窒素原子を示し、XおよびYは水素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基又はメトキシ基を示し(ただしX、Yがともに水素原子であることはない)、 R_3' は低級アルコキシカルボニル基を示す。) で表わされる化合物と一般式 (III)




(式中、 R_1 はフェニル基、置換フェニル基、

特開平1-131146 (2)

X、Yがともに水素原子であることはない)、Arはアリール基を示す。) で表わされるアリールオキシカルバミン酸エステル類と一般式 (V)



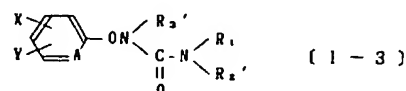
(式中、 R_1 はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、 α 、 α -ジメチルベンジル基、フルフリル基又はテトラヒドロフルフリル基を示し、 R_2 は水素原子又は低級アルキル基を示し、あるいは R_1 と R_2 とがそれらと結合して

している原子とともに  を形成していてもよい。) で表されるアミン類と反応させることを特徴とする一般式 (I-2)

ベンジル基、 α 、 α -ジメチルベンジル基、フルフリル基又はテトラヒドロフルフリル基を示し、 R_2' は低級アルキル基を示し、あるいは R_1 と R_2' とがそれらと結合している窒素

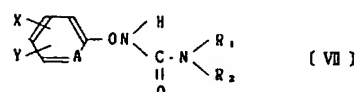
原子とともに  を形成していてもよい。)]

で表わされるカルバミン酸塩化物とを塩基の存在下に反応させることを特徴とする一般式 (I-3)




(式中、A、X、Y、 R_1 、 R_2' および R_3' は前記と同じ。) で表わされるアリールオキシ尿素類の製造方法。

(5) 一般式 (VII)

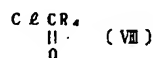


特開平1-131146(3)

(式中、Aは $=CH-$ 又は窒素原子を示し、XおよびYは水素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基又はメトキシ基を示し(ただしX、Yがともに水素原子であることはない)、 R_1 はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、 α 、 α -ジメチルベンジル基、フルフリル基又はテトラヒドロフルフリル基を示し、 R_2 は水素原子又は低級アルキル基を示し、あるいは R_1 と R_2 とがそれらと結合している窒素原子


とともに  を形成していてもよい。)

で表わされる化合物と一般式(VII)



(式中、 R_4 は低級アルキル基を又は低級アルコキシ基を示す。)で表される化合物とを塩基の存在下に反応させることを特徴とする一般式(I-4)

それらと結合している窒素原子とともに

 を形成していてもよく、 R_3 は水素原子

又は $-C(=O)R_4$ (ここで、 R_4 は低級アルキル基又は低級アルコキシ基を示す。)で表される基を示す。)で表されるアリールオキシ尿素類を有効成分として含有する除草剤。

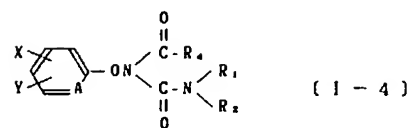
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な置換フェノキシ尿素およびそれを有効成分として含有する除草剤に関するものである。

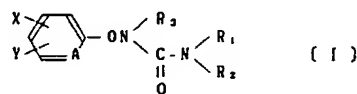
(従来の技術・発明が解決しようとする問題点)

作物の収量を確保する為に、多くの除草剤が使用されてきたが、従来の除草剤は、処理適期巾が狭かったり、或いは作物に被害を生



(式中、A、X、Y、 R_1 、 R_2 、および R_4 は前記と同じ。)で表されるアリールオキシ尿素類の製造方法。

(6) 一般式(I)



(式中、Aは $=CH-$ 又は窒素原子を示し、XおよびYは水素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基又はメトキシ基を示し(ただしX、Yがともに水素原子であることはない)、 R_1 はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、 α 、 α -ジメチルベンジル基、フルフリル基又はテトラヒドロフルフリル基を示し、 R_2 は水素原子又は低級アルキル基を示し、あるいは R_1 と R_2 とが

じる等、種々の問題点を有していた。特に尿素系化合物は、例えば畑地用除草剤として広く用いられているDCMUなどは、水田では被害が強く使用できないという欠点を有していた。

このような状況下に、本出願人は先に特願昭59-248040号(特開昭61-126065号公報)において特定の構造を有する置換フェノキシ尿素が上記の問題点を解決するものであることを提案した。しかし、該提案に係わるものは水田用除草剤として使用した場合、イネに対する安全性の面で改善の余地が若干残されていた。本発明者らはこの点を更に研究した結果、本出願に係わるアリールオキシ尿素類が有望であることを見出した。

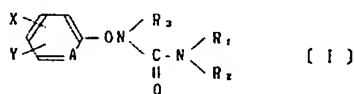
なお、前記提案時にも引用した米国特許(U.S. 3,332,975)には本願物質に比較類似した α -クロロフェノキシ尿素が医薬用途に使用できる旨記載されている。しかし、この化合物は、本願化合物と同様に使用しても除草効果は発揮できないものである。

(問題点を解決するための手段)

雑草の発芽前から、生育期に渡り広い使用時期を有し、且つ作物に安全性の高い除草剤を創製することを目的に、鋭意研究し、本発明が前述の問題点を解決することを見出し、本発明を完成したものである。

〔発明の概要〕

本発明は、① 一般式 (I)



〔式中、A は =CH- 又は窒素原子を示し、X および Y は水素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基又はメトキシ基を示し（ただし X、Y がともに水素原子であることはない）、R₁ はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、α、α-ジメチルベンジル基、フルフリル基又はテトラヒドロフルフリル基を示し、R₂ は水素原子又は低級アルキル基を示し、あるいは R₁ と R₂ とがそれらと結合している窒素原子とともに

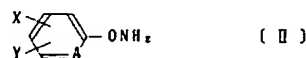


を形成していてもよく、R₂ は水素原

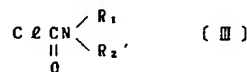
子又は -C(=O)-R₂（ここで、R₂ は低級アルキル基又

は低級アルコキシ基を示す。）で表される基を示す。以下同様。）で表されるアリールオキシ尿素類を物質発明とし、

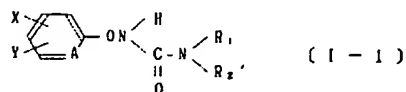
② 一般式 (II)



で表わされるアリールオキシアミン類と一般式 (III)

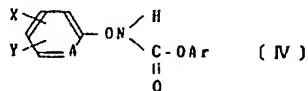


〔式中、R₂' は前記 R₂ のうち水素原子を除いた基を示す。以下同様。〕で表わされるカルバミン酸塩化物とを塩基の存在下に反応させることを特徴とする一般式 (I-1)

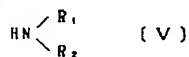


で表わされるアリールオキシ尿素類の製造方法、

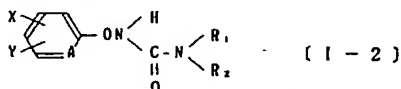
③ 一般式 (IV)



〔式中、Ar はアリール基を示す。〕で表わされるアリールオキシカルバミン酸エステル類と一般式 (V)

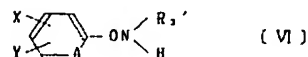


で表わされるアミン類とを反応させることを特徴とする一般式 (I-2)

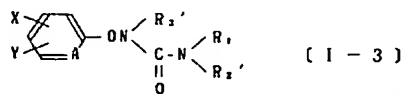


で表わされるアリールオキシ尿素類の製造方法、

④ 一般式 (VI)

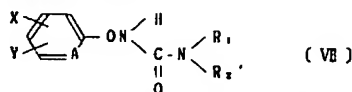


〔式中、R₂' は前記 R₂ のうち低級アルキルカルボニル基を示す。以下同様。〕で表わされる化合物と前記一般式 (III) で表わされる化合物とを塩基の存在下に反応させることを特徴とする一般式 (I-3)



で表わされるアリールオキシ尿素類の製造方法、

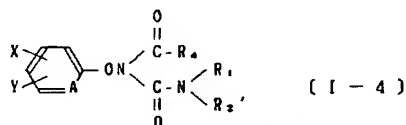
⑤ 一般式 (VII)



で表される化合物と一般式 (VIII)



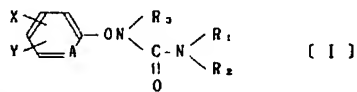
(式中、 R_4 は低級アルキル基又は低級アルコキシ基を示す。以下同様。)で表される化合物とを塩基の存在下に反応させることを特徴とする一般式(Ⅰ-4)



で表されるアリールオキシ尿素類の製造方法の4種類の製造方法を製法発明とし、さらに⑥前記一般式(Ⅰ)で表わされるアリールオキシ尿素類を有効成分として含有する除草剤を用途発明とするものである。


(物質発明)

本発明と係わるアリールオキシ尿素類は一般式(Ⅰ)



で表わされるものである。式中、 R_1 の置換フェニ

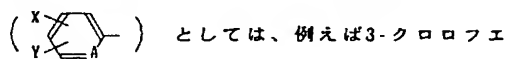
ル基の置換基としては、好ましくは低級アルキル基、ハロゲン、低級アルコキシ基、トリフルオロメチル基等を例示でき、該置換基は複数個であつてもよい。好ましい該置換フェニル基を例示するならば、2-メチルフエニル基、3-メチルフエニル基、4-メチルフエニル基、2-エチルフエニル基、3-エチルフエニル基、4-エチルフエニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-エトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-トリフルオロメチルフエニル基、3-トリフルオロメチルフエニル基、4-トリフルオロメチルフエニル基などを挙げることができる。また、 R_2 の低級アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基などを挙げることができ、あるいは R_1 と R_2 がそれらと結合している窒素原子と

ともに  を形成していてもよい。 R_3 が

$\text{O} \parallel \text{C} \text{---} \text{R}_4$ 。(ここで、 R_4 は低級アルキル基又は低級アルコキシ基を示す。)で表される基の場合、 R_4 の

低級アルキル基としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基などを挙げることができ、 R_4 の低級アルコキシ基としては例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基とを挙げることができる。

また、一般式(Ⅰ)のアリール基部分



としては、例えば3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2,3-ジクロロフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、3-トリフルオロメチルフエニル基、4-トリフルオロメチル

フェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、2,3-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、2,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、2-クロロ-3-トリフルオロメチルフエニル基、3-クロロ-2-トリフルオロメチルフエニル基、2-クロロ-5-トリフルオロメチルフエニル基、5-クロロ-2-トリフルオロメチルフエニル基、3-クロロ-5-トリフルオロメチルフエニル基、3-メトキシフェニル基、3-クロロ-5-メトキシ基、3-クロロ-2-ピリジル基、4-クロロ-2-ピリジル基、5-クロロ-2-ピリジル基、6-クロロ-2-ピリジル基、3,5-ジクロロ-2-ピリジル基、3-トリフルオロメチル-2-ピリジル基、4-トリフルオロメチル-2-ピリジル基、5-トリフルオロメチル-2-ピリジル基、6-トリフルオロメチル-2-ピリジル基、3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル基、6-クロロ-4-トリフルオロメチル-2-ピリジル基、6-クロロ-3-トリフルオロメチル-2-ピリジル基などを挙げることができる。

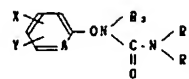
また、本発明の物質は遊離の状態であつても塩

の形、例えば酸付加塩の形になつていてもよい。
 このような塩についても同様に、除草剤として用
 いることができる。酸付加塩を構成する酸として
 は、塩酸、硫酸、リン酸の如き鉱酸や酢酸、クロ
 ロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、マレイ
 ン酸、クエン酸の如き有機酸を例示することがで
 きる。

本発明に係るアリールオキシ尿素類のうち、好
 ましい具体例としては第1表に掲げるものを挙げ
 ることができる。

特開平1-131146 (6)

第 1 表



| 化合物番号 | X, Y, A | R ₁ | R ₂ | R ₃ |
|-------|---------|---|----------------|-----------------|
| 1 | | H | | CH ₃ |
| 2 | | H | | H |
| 3 | | CO ₂ C ₂ H ₅ | | CH ₃ |
| 4 | | H | | H |
| 5 | " | " | | " |
| 6 | " | " | | " |

第 1 表 (続き)

| 化合物番号 | X, Y, A | R ₁ | R ₂ | R ₃ |
|-------|---------|----------------|----------------|-------------------------------|
| 7 | | H | | CH ₃ |
| 8 | " | " | | " |
| 9 | " | " | | " |
| 10 | " | " | | C ₂ H ₅ |
| 11 | | " | | H |
| 12 | " | " | | CH ₃ |
| 13 | " | " | | H |

第 1 表 (続き)

| 化合物番号 | X, Y, A | R ₁ | R ₂ | R ₃ |
|-------|---------|---|----------------|-------------------------------|
| 14 | | H | | CH ₃ |
| 15 | " | " | | C ₂ H ₅ |
| 16 | | " | " | H |
| 17 | " | " | " | CH ₃ |
| 18 | | " | " | " |
| 19 | " | CO ₂ C ₂ H ₅ | " | " |
| 20 | | CO ₂ C ₂ H ₅ | " | " |
| 21 | | " | " | " |

特開平1-131146(7)

第 1 表 (続 き)

| 化合物番号 | X Y | R ₂ | R ₁ | R ₃ |
|-------|--------|---|----------------|-----------------|
| 2 2 | | CO ₂ C ₂ H ₅ | | CH ₃ |
| 2 3 | | " | " | " |
| 2 4 | | " | " | " |
| 2 5 | | H | | " |
| 2 6 | | " | " | " |
| 2 7 | | " | | " |

第 1 表 (続 き)

| 化合物番号 | X Y | R ₂ | R ₁ | R ₃ |
|-------|--------|----------------|----------------|-----------------|
| 2 8 | | H | | CH ₃ |
| 2 9 | | " | | " |
| 3 0 | | " | | " |
| 3 1 | | " | | " |
| 3 2 | | " | | " |
| 3 3 | | " | | " |





第 1 表 (続 き)

| 化合物番号 | X Y | R ₂ | R ₁ | R ₃ |
|-------|--------|----------------|----------------|-----------------|
| 3 4 | | H | | " |
| 3 5 | | " | | CH ₃ |
| 3 6 | | " | | " |
| 3 7 | | " | " | " |
| 3 8 | | " | | " |
| 3 9 | | " | | " |

第 1 表 (続 き)

| 化合物番号 | X Y | R ₂ | R ₁ | R ₃ |
|-------|--------|---|----------------|-----------------|
| 4 0 | | CO ₂ CR ₃ | | CH ₃ |
| 4 1 | | " | | " |
| 4 2 | | CO ₂ C ₂ H ₅ | | " |
| 4 3 | | " | | " |
| 4 4 | | COC ₂ H ₅ | | " |
| 4 5 | | " | | " |

第 1 表 (続 き)

| 化合物番号 |  | R ₂ | R ₁ | R ₂ |
|-------|---|-------------------|---|-----------------|
| 46 |  | COCH ₃ |  | CH ₃ |
| 47 | . | . |  | . |

〔製法発明・その1〕

本発明に係るアリールオキシ尿素類〔I〕のうち、前記置換基R₂が水素原子であり、かつR₂が低級アルキル基であるもの、すなわち一般式〔I-1〕で表わされるものについては、一般式〔II〕および〔III〕で表わされる化合物から製造することができる。一般式〔II〕のアリールオキシアミン類としては、〔物質発明〕で列記した如きアリール基部分を有するものを用いることができる。また一般式〔III〕の化合物において、R₁が表わす各基は〔物質発明〕で列記したものと同一のものを挙げることができ、又R₂'は〔物質発明〕で列記したR₂の低級アルキル基と同一のものを挙げるができる。

反応に用いられる塩基としては、例えばピリジン、ピコリン、ルチジン、コリジンなどのピリジン塩基、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデセン-7、N,N-ジメチルアニリンなどの第三級アミン類、NaHCO₃、KHCO₃、K₂CO₃などの無機塩基などを挙げるができる。

塩基の使用量はアリールオキシアミン類〔II〕に対するモル比で0.5ないし20、好ましくは1ないし10である。

反応溶媒は使用しなくてもよいが、反応に不活性な溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミドなどを用いてもよい。

反応は、アリールオキシアミン類〔II〕に対しカルバミン酸塩化物〔III〕を通常0.8ないし3倍モル、好ましくは1ないし2倍モル用い、両者および塩基の三者を無溶媒の状態もしくは上記溶液中で混合したのち、温度0ないし100℃、好ましくは0ないし60℃において0.5ないし30時間攪拌する。

反応後は後記実施例に示すような常法により、目的物を得ることができる。

〔製法発明・その2〕

本発明に係るアリールオキシ尿素類〔I〕のうち、前記置換基R₂が水素原子であるもの、すなわち一般式〔I-2〕で表わされるものについては、前記〔製法発明・その1〕項で記載した方法のほか、一般式〔IV〕および〔V〕で表わされる化合物と反応させることによつても製造することができる。一般式〔IV〕で表わされるアリールオキシカルバミン酸エステル類のArとしては、フェニル基、クロロフェニル基、ニトロフェニル基、トリル基などを挙げるができる。なお、アリールオキシカルバミン酸エステル類〔IV〕はアリールオキシアミン類〔II〕と $\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{OAr}$ とから〔製法発明・その1〕で記した塩基および溶媒を用いて製造することができる。

また、一般式〔V〕で表わされるアミン類のR₁、R₂としては、〔物質発明〕で列記したものを同様に挙げることができる。

反応は、アミン類〔V〕をアリールオキシカル

特開平1-131146 (9)

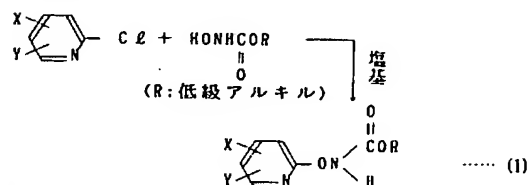
バミン酸エステル類〔Ⅳ〕に対し 0.8ないし 5 倍モル使用し、反応温度は 0 ないし 100℃、好ましくは 0 ないし 80℃、反応時間 0.5ないし 5 時間で行うことができる。その際、 R_2 が水素原子である場合は〔製法発明・その 1〕と同様の溶媒が使用できる。また、 R_2 が低級アルキル基である場合は、特にジメチルホルムアミドを用いることが好ましい。反応後は後記実施例に示すような常法により、目的物を得ることができる。

〔製法発明・その 3〕

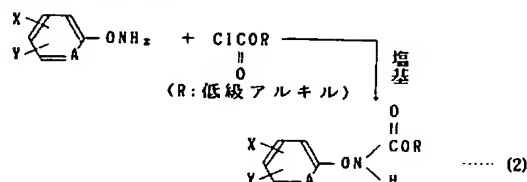
本発明に係るアリールオキシ尿素類〔Ⅰ〕のうち、前記置換基 R_2 が低級アルコキシカルボニル基であり、かつ R_2 が低級アルキル基であるもの、すなわち一般式〔Ⅰ-3〕で表わされるものについては、一般式〔Ⅵ〕および〔Ⅲ〕で表わされる化合物から製造することができる。一般式〔Ⅵ〕で表わされる化合物のアリール基部分としては、〔物質発明〕で列記したものを同様に挙げることができ、また置換基 R_2 としては〔物質発明〕で列記した R_2 の低級アルコキシカルボニル基を同様

に挙げることができる。

なお、一般式〔Ⅵ〕で表わされる化合物は本出願人に係る本願特許と同日出願の特許出願「N-アリールオキシカルバミン酸エステル類、その製造法およびそれを有効成分として含有する除草剤」に記載の方法、すなわち、式(1)、



あるいは、式(2)、



の方法により合成することができる。

一般式〔Ⅵ〕および〔Ⅲ〕で表わされる化合物

からアリールオキシ尿素類〔Ⅰ-3〕を得る反応に用いられる塩基および溶媒としては、〔製法発明・その 1〕で記したものを掲げることができる。

反応は〔Ⅵ〕に対しカルバミン酸塩化物〔Ⅲ〕を通常 0.8ないし 3 倍モル、好ましくは 1 ないし 2 倍モル用い、両者および塩基の三者を無溶媒の状態もしくは上記溶媒中で混合したのち、温度 0 ないし 100℃、好ましくは 0 ないし 60℃において 0.5 ないし 30 時間撹拌する。

反応後は後記実施例に示すような常法により、目的物を得ることができる。

〔製法発明・その 4〕

本発明に係るアリールオキシ尿素類〔Ⅰ〕のうち、前記置換基 R_2 が $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{R}_2 \end{array}$ (ここで R_2 は低級アルキル基又は低級アルコキシ基を示す。) であるもの、すなわち一般式〔Ⅰ-4〕で表されるものについては、一般式〔Ⅶ〕および〔Ⅷ〕で表される化合物から製造することができる。一般式〔Ⅶ〕で表される化合物は〔製法発明・その 1〕又は

〔製法発明・その 2〕において示した方法で製造することができる。また、一般式〔Ⅶ〕の R_2 としては〔物質発明〕で列記した同一ものを挙げるができる。一般式〔Ⅶ〕および〔Ⅷ〕で表される化合物からアリールオキシ尿素類〔Ⅰ-4〕を得る反応に用いられる塩基および溶媒としては、

〔製法発明・その 1〕で記したものを掲げることができる。反応は〔Ⅶ〕に対し、〔Ⅶ〕を通常 0.8 ないし 3 倍モル、好ましくは 1 ないし 2 倍モル用い、両者および塩基の三者を無溶媒の状態もしくは上記溶媒中で混合したのち、温度 0 ないし 100℃、好ましくは 0 ないし 60℃において 0.5 ないし 30 時間撹拌する。

反応後は後記実施例に示すような常法により、目的物を得ることができる。

〔本願物質とその実施例〕

実施例 1 3-(3,5-ジクロロフェノキシ)-1-メチル-1-フェニル尿素 (化合物番号 1)

3,5-ジクロロフェノキシアミン 5.00g (28.1 mmol) をピリジン 22.6cc に溶かしたのち、N-メチ

特開平1-131146 (10)

ル-N- フェニルカルバモイルクロリド7.15 g (42.1 mmol) を加え、40℃で12時間撹拌した。反応混合物を室温まで冷却後、飽和食塩水 150 mlを加え、酢酸エチルを抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：酢酸エチル-ヘキサン）で精製し、さらにトルエン-ヘキサンから再結晶すると淡黄色結晶の目的物が5.19 g得られた（収率59%）

融点：117～119℃

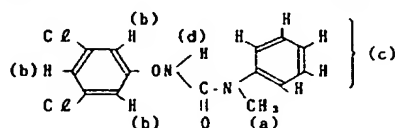
質量スペクトル（FD法）

m/Z 311（分子イオンピーク）

IRスペクトル（KBr錠剤、cm⁻¹）

3170, 1660, 1575, 1490, 1425, 1350, 1275, 1145, 1025, 905

¹H-NMRスペクトル（CDCl₃：溶液、ppm）



融点：162～164℃（分解）

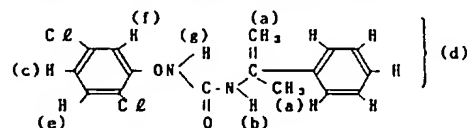
質量スペクトル（FD法）

m/Z 339（分子イオンピーク）

IRスペクトル（KBr錠剤、cm⁻¹）

3420, 3140, 3080, 1665, 1580, 1530, 1470, 1405, 1220, 1190, 1095, 905, 860, 810, 770

¹H-NMRスペクトル（CDCl₃：溶液、ppm）



(a) 1.76(6H, s)

(b) 6.24(1H, br. s)

(c) 7.04(1H, dd, J = 9, 2 Hz)

(d) + (e) 7.4～7.5(6H, m)

(f) 7.62(1H, d, J = 2 Hz)

(g) 8.64(1H, br. s)

(a) 3.36(3H, s)

(b) 6.98(3H, s)

(c) + (d) 7.2～7.6(6H, m)

実施例2 3-(2,5-ジクロロフェノキシ)-1-(α , α -ジメチルベンジル)尿素（化合物番号2）

N-(2,5-ジクロロフェノキシ)カルバミン酸フェニル2.50 g (8.39 mmol)をトルエン30 mlに溶かしたのち、 α , α -ジメチルベンジルアミン3.40 g (25.2 mmol)を加え、60℃で3時間撹拌した。反応混合物を室温まで冷却後、水 150 mlを加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、酢酸エチルおよびトルエンを減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：酢酸エチル-ヘキサン）で精製し、さらに酢酸エチル-ヘキサンから再結晶すると無色結晶の目的物が2.06 g得られた（収率73%）。

実施例3 3-(6-クロロ-2-ピリジロキシ)-3-エトキシカルボニル-1-メチル-1-フェニル尿素（化合物番号3）

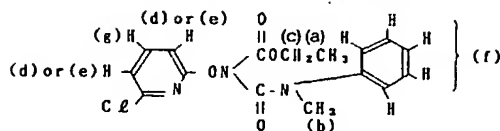
N-(6-クロロ-2-ピリジロキシ)カルバミン酸エチル2.00 g (9.23 mmol)をピリジン 3.7 mlに溶かしたのち、N-メチル-N-フェニルカルバモイルクロリド2.34 g (13.8 mmol)を加え、55℃で59時間撹拌した。反応混合物を室温まで冷却後、水 200 mlを加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、酢酸エチルを減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：酢酸エチル-ヘキサン）で精製すると淡黄色液体の目的物が2.21 g得られた（収率68%）。

質量スペクトル（FD法）

m/Z 349（分子イオンピーク）

IRスペクトル（neat、cm⁻¹）

1745, 1710, 1590, 1580, 1570, 1495, 1425, 1360, 1245, 1165, 1105, 790, 695

¹H-NMRスペクトル(CDC₂溶液, ppm)

- (a) 1.20(3H, d, J = 7Hz)
 (b) 3.52(3H, s)
 (c) 4.18(2H, q, J = 7Hz)
 (d) 6.84(1H, d, J = 8Hz)
 (e) 7.10(1H, d, J = 8Hz)
 (f) 7.2~7.6(5H, m)
 (g) 7.64(1H, t, J = 8Hz)

実施例 4~39

実施例1~3の製法に準じ、第1表に記載した化合物4~39を合成し、結果を第2表に示した(実施例4~39)。なお、第2表における製造法A、B、Cとはそれぞれ実施例1、2、3に準じた製造法であることを表わす。

第 2 表

| 化合物番号 | 製造法 | 収 率 (%) | 融 点 (℃) | IRスペクトル (cm ⁻¹) | |
|-------|-----|------------|-------------|-----------------------------|--------------------|
| | | | | ν _{C=O} | ν _{N-H} |
| 4 | B | 68 | 139~141(分解) | 1650 | 3280, 3250 |
| 5 | B | 76 | 143~144(分解) | 1665 | 3410, 3140 |
| 6 | B | 77 | 133~135(分解) | 1675 | 3365, 3320 3160 |
| 7 | B | 60 | 液 体 | 1675 | 3200 |
| 8 | A | 31 | 125~127 | 1660 | 3170 |
| 9 | A | 58 | 105~106 | 1665 | 3190 |
| 10 | A | 24 | 104~106(分解) | 1665 | 3110 |
| 11 | B | 73 | 137~139 | 1670 | 3330, 3250 |
| 12 | B | 37 | 77~79 | 1655 | 3120 |
| 13 | B | 62 | 148~150(分解) | 1675 | 3390, 3140 |
| 14 | A | 81 | 123~125 | 1675 | 3210 |
| 15 | A | 50 | 84~86 | 1670 | 3160 |
| 16 | B | 65 | 129~130(分解) | 1660 | 3280 |
| 17 | A | 64 | 115~116 | 1670 | 3150 |
| 18 | A | 56 | 液 体 | 1690 | 3200 |
| 19 | C | 75 | 液 体 | 1750, 1710 | — |
| 20 | C | 65 | 液 体 | 1750, 1705 | — |
| 21 | C | 67 | 液 体 | 1750, 1710 | — |

第 2 表 (続 き)

| 化合物番号 | 製造法 | 収 率 (%) | 融 点 (°) | IRスペクトル (cm ⁻¹) | |
|-------|-----|------------|--------------|-----------------------------|-------|
| | | | | ν C=O | ν N-H |
| 2 2 | C | 18 | 液 体 | 1738, 1708 | — |
| 2 3 | C | 69 | 液 体 | 1752, 1708 | — |
| 2 4 | C | 67 | 液 体 | 1755, 1709 | — |
| 2 5 | A | 60 | 140~142(分解) | 1652 | 3130 |
| 2 6 | A | 52 | 131~133(分解) | 1670 | 3160 |
| 2 7 | A | 86 | 129~130 | 1672 | 3180 |
| 2 8 | A | 69 | 液 体 | 1690 | 3200 |
| 2 9 | A | 36 | 124~125 | 1652 | 3150 |
| 3 0 | A | 52 | 90~92 | 1682, 1656 | 3140 |
| 3 1 | A | 62 | 92~94 (分解) | 1659 | 3140 |
| 3 2 | A | 74 | 59~61 | 1682 | 3120 |
| 3 3 | A | 78 | 147~148 | 1659 | 3160 |
| 3 4 | A | 66 | 123~125.5 | 1668 | 3150 |
| 3 5 | A | 80 | 液 体 | 1680 | 3200 |
| 3 6 | A | 80 | 146~149 | 1675 | 3170 |
| 3 7 | A | 91 | 液 体 | 1643 | 3380 |
| 3 8 | A | 73 | 液 体 | 1671 | 3190 |
| 3 9 | A | 85 | 液 体 | 1680 | 3190 |

実施例40 3-(3,5-ジクロロフェノキシ)-3-メトキシカルボニル-1-メチル-1-フェニル尿素 (化合物番号40)

3-(3,5-ジクロロフェノキシ)-1-メチル-1-フェニル尿素2.31g (7.42mmol)を無水テトラヒドロフラン10mlおよびピリジン 1.8mlに溶かたのち、クロルギ酸メチル2.10g (22.2mmol)を加え、40℃で20時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、水 100mlを加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒: 酢酸エチル-ヘキサン) で精製すると黄色油状の目的物が1.96g得られた (収率72%)。

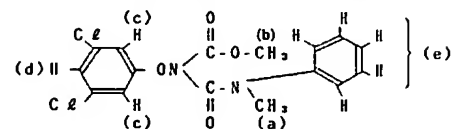
質量スペクトル (FD法)

m/z 369 (分子イオンピーク)

IRスペクトル (neat, cm⁻¹)

1744, 1719, 1580, 1493, 1436, 1374, 1288, 1264, 1092

¹H-NMRスペクトル (CDCl₃ 溶液, ppm)



- (a) 3.36 (3H, s)
 (b) 3.78 (3H, s)
 (c) 6.56 (2H, d, J = 2Hz)
 (d) 6.96 (1H, t, J = 2Hz)
 (e) 7.0~7.4 (5H, m)

実施例 41~43

実施例40の製造法に準じ、第1表に記載した化合物41~43を合成し、結果を第3表に示した。

第 3 表

| 化合物 番号 | 収 率 (%) | 融 点 (℃) | IRスペクトル (cm ⁻¹) | |
|-----------|------------|------------|-----------------------------|-------------|
| | | | $\nu_{C=O}$ | ν_{N-H} |
| 41 | 13 | 88~90 | 1763, 1720 | — |
| 42 | 34 | 59~61 | 1762, 1717 | — |
| 43 | 59 | 81~83 | 1757, 1719 | — |

実施例44 3-(3,5-ジクロロフェノキシ)-3-プロ
ピオニル-1-メチル-1-フェニル尿素
(化合物番号44)

3-(3,5-ジクロロフェノキシ)-1-メチル-1-
フェニル尿素2.00g (6.34mmol)を無水テトラヒド
ロフラン10mlおよびピリジン 1.6mlに溶かしたのち、
塩化プロピオニル1.19g (12.9mmol)を加え、40℃
で10時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、
水 100mlを加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液
を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで
乾燥し、酢酸エチルを減圧留去した。得られた残
渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出

実 施 例 45~47

実施例44の製造法に準じ、第1表に記載した
化合物45~47を合成し、結果を第4表に示した。

第 4 表

| 化合物 番号 | 収 率 (%) | 融 点 (℃) | IRスペクトル (cm ⁻¹) | |
|-----------|------------|------------|-----------------------------|-------------|
| | | | $\nu_{C=O}$ | ν_{N-H} |
| 45 | 91 | 液 体 | 1704 | — |
| 46 | 63 | 110~112 | 1720, 1690 | — |
| 47 | 77 | 液 体 | 1720, 1700 | — |

〔除草剤としての用途説明〕

次に本発明の除草剤は、本発明化合物を有効成
分としてなる。本発明化合物を除草剤として使用
するには、本発明化合物をそのまま使用してもよ
いが、粒剤、水和剤、乳剤、粉剤、微粉剤等のい
ずれかの製剤状態に加工して使用すれば、更に良
好な結果を得ることができる。これらの製剤形態

特開平1-131146 (13)

溶媒：酢酸エチル-ヘキサン)で精製し、さらに
酢酸エチル-ヘキサンから再結晶すると無色結晶
の目的物が2.10g得られた (収率89%)。

融点：79~81℃

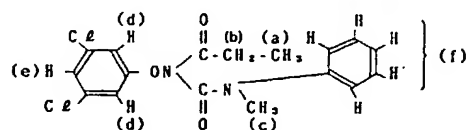
質量スペクトル (FD法)

m/z 367 (分子イオンピーク)

IRスペクトル (neat, cm⁻¹)

1715, 1689, 1575, 1492, 1346, 1280, 1235,
1185, 1110, 1090, 1023

¹H-NMRスペクトル (CDCl₃ 溶液, ppm)



(a) 1.08 (3H, t, J = 7Hz)

(b) 2.46 (2H, q, J = 7Hz)

(c) 3.36 (3H, s)

(d) 6.64 (2H, d, J = 2Hz)

(e) 7.00 (1H, t, J = 2Hz)

(f) 7.1~7.6 (5H, m)

をもつ除草剤は、本発明化合物にタルク、ベント
ナイト、クレー、カオリン、珪藻土、ホワイトカー
ボン、バーミキュライト、消石灰、珪砂、硫安、
尿素等の固体の担体、アルコール、ジオキサン、
アセトン、シクロヘキサノン、メチルナフタレン、
ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等
の液体の担体、アルキル硫酸エステル塩類、アル
キルアリアルスルホン酸塩類、ポリオキシエチ
レングリコールエーテル類、ポリオキシエチレン
アルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレン
ソルビタンモノアルキレート等の乳化剤、分散剤
又はカルボキシメチルセルロース、アラビアゴム
等の各種補助剤を適宜使用して製造する。有効成
分の配合割合は必要に応じて加減し得るが、粒剤
とする場合は、0.5~20% (重量) が、また乳剤
或いは水和剤とする場合は、5~70% (重量) が
適当である。

本発明の除草剤はそのまま、又は更に水等で適
宜に希釈し若しくは懸濁させた形で、当該雑草を
防除するに有効な量を施用する。本発明化合物の

除草剤としての使用量は、土壌条件、製剤形態、使用時期、使用方法、栽培作物や対象雑草の種類等の相違により、一概には規定できないが、ヘクタール当り10g～5kgになるように施用するのが有効である。

本発明の除草剤は、所望により、他の農薬、或いは肥料等と配合して使用することもできる。

(実施例)

次に本発明の除草剤の製剤例を挙げて説明する。尚製剤例中の％は重量百分率を意味する。

製剤例1 (粒剤)

本発明化合物10％、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩2％、リグニンスルホン酸ナトリウム5％、カルボキシメチルセルロース2％及びクレー81％を均一に混合粉砕する。

この混合物80部に対して水20部を加えて練合し押出式造粒機で14～32メツシユの粒状に加工後乾燥して粒剤とする。

％、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム4％及びメチルナフタレン35％を均一に溶解して乳剤とする。

製剤例5 (粉剤)

本発明化合物4％、珪藻土5％及びクレー91％を均一に混合粉砕して粉剤とする。

(発明の効果)

本発明の除草剤は市販の除草剤に比べて水田に発生するノビエ、タマガヤツリ、コナギ、キカシグサ、アゼナ、アブノメ等の一年生雑草はもとより、ホタルイ、マツバイ、ミズガヤツリ、ヘラオモダカ等の多年生雑草の発芽時及び生育期に適用することによって優れた除草効果を発揮し、一方有効作物、特に水稻に対して高薬量でも薬害を与えず、極めて高い選択性を有する。又本発明の除草剤は、畑作地において問題となる種々の雑草、例えばヒエ、メヒシバ、エノコログサ、スズメノカタビラ、スズメノテツボウ等のイネ科雑草、及

製剤例2 (粒剤)

ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩2％、リグニンスルホン酸ナトリウム5％、カルボキシメチルセルロース2％及びクレーモンモリロナイト混合物91％を均一に混合粉砕する。この混合物78部に対して水22部を加えて練合し、押出式造粒機で14～32メツシユの粉状に加工後、乾燥して吸着用基剤とする。この基剤80部に本発明化合物20％とポリエチレングリコール80％を混合溶解したもの20部を均一に吸着させ粒剤とする。

製剤例3 (水和剤)

本発明化合物10％、珪藻土85％、ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム2％及びリグニンスルホン酸ナトリウム3％を均一に混合粉砕して水和剤とする。

製剤例4 (乳剤)

本発明化合物30％、シクロヘキサノン20％、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル11

ビコゴメカヤツリ等のカヤツリグサ科雑草、アオビユ、シロザ等の広葉雑草等に対し土壌処理或いは茎葉処理によつて高い除草効果を示し、しかも、イネ、コムギ、トウモロコシ、ダイズ、ワタ等の主要作物に対し高い安全性をも示すという特徴を有する。更に、本発明の除草剤は、樹園地、牧草地、芝生地及び非農耕地の除草剤としても用いることができる。

次に本発明除草剤の奏する効果を試験例を挙げて説明する。

試験例1 水田土壌処理による除草試験

直径10cmの磁性ポットに水田土壌をつめ、代かき後、タイヌビエ(EC)、タマガヤツリ(CY)、コナギ(HO)、ホタルイ(SC)の種子を播種し、水深3cmに湛水した。翌日、製剤例3に準じて調製した水和剤を水で希釈し、水面に滴下処理した。その後室内で育成し、処理30日後に下記第5表の基準に従い除草活性を調査した。その結果を第6表に示す。

特開平1-131146 (15)

試験例2 畑作土壌処理による除草試験

600 ccプラスチックバットに畑作土壌をつめ、ヒエ(EC)、メヒシバ(DI)、オオイヌタバ(P0)、アオビユ(AM)、シロザ(CH)、コゴメガヤツリ(CI)の種子を播種し、覆土した。製剤例3に準じて調製した水和剤を水で希釈し、ヘクタール当たり1000 Lの散布割合で小型の噴霧器で土壌表面に均一に散布した。散布後20日間温室内で育成し、第5表の基準に従い除草効果を調査した。その結果を第7表に示す。

試験例3 畑作茎葉処理による除草試験

120 ccプラスチックポットに畑地土壌をつめ、ヒエ(EC)、メヒシバ(DI)、アオビユ(AM)、シロザ(CH)、コゴメガヤツリ(CI)の種子を播種し、覆土した。ヒエが3葉期になるまで温室内で育成した。ヒエの3葉期に製剤例3に準じて調製した水和剤を水で希釈し、ヘクタール当たり1000 Lの散布割合で小型の噴霧器で植物体の上方から茎葉に散布した。散布後20日間温室内で育成し、第5表の基

準に従い除草効果を調査した。その結果を第8表に示す。

第 5 表

| 指数 | 除 草 効 果 |
|-----|----------------|
| 5 | 枯 死 |
| 4.5 | 90%以上99%迄の除草効果 |
| 4 | 80%以上89%迄の除草効果 |
| 3.5 | 70%以上79%迄の除草効果 |
| 3 | 60%以上69%迄の除草効果 |
| 2.5 | 50%以上59%迄の除草効果 |
| 2 | 40%以上49%迄の除草効果 |
| 1.5 | 30%以上39%迄の除草効果 |
| 1 | 20%以上29%迄の除草効果 |
| 0.5 | 19%以下1%迄の除草効果 |
| 0 | 除草効果なし |

第 6 表

| 化合物 番 号 | 薬量 g / 10 a | EC | CY | MO | SC |
|------------|----------------|----|----|----|----|
| 1 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 2 | 400 | 5 | 5 | 4 | 5 |
| 3 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 4 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 5 | 400 | 5 | 5 | 1 | 0 |
| 6 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 7 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 8 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 9 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 10 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 11 | 400 | 2 | 5 | 3 | 4 |
| 12 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 14 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 15 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 17 | 400 | 5 | 5 | 4 | 2 |
| 18 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 19 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |

第 6 表 (続き)

| 化合物 番 号 | 薬量 g / 10 a | EC | CY | MO | SC |
|------------|----------------|----|----|----|----|
| 20 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 21 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 22 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 23 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 24 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 25 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 26 | 400 | 5 | 5 | 5 | 5 |

第 7 表

| 化合物 番 号 | 薬量 g / 10 a | EC | DI | P0 | AM | CH | CI |
|------------|----------------|----|----|----|----|----|----|
| 1 | 400 | 5 | 5 | 3 | 5 | 4 | 5 |
| 2 | 400 | 1 | 2 | 4 | 2 | 1 | 5 |
| 3 | 400 | 5 | 5 | 0 | 3 | 1 | 5 |
| 4 | 400 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 |

特開平1-131146 (16)

第 7 表 (続き)

| 化合物 番 号 | 渠量 g / 10 a | EC | DI | PO | AM | CH | CI |
|------------|----------------|----|----|----|----|----|----|
| 6 | 4 0 0 | 5 | 5 | 0 | 5 | - | 5 |
| 7 | 4 0 0 | 5 | 5 | 1 | 5 | 1 | 5 |
| 8 | 4 0 0 | 5 | 5 | 2 | 3 | 5 | 5 |
| 9 | 4 0 0 | 5 | 5 | 2 | 1 | 4 | 5 |
| 1 0 | 4 0 0 | 5 | 5 | 0 | 3 | 4 | 5 |
| 1 1 | 4 0 0 | 0 | 0 | 3 | 5 | 0 | 3 |
| 1 2 | 4 0 0 | 5 | 5 | 2 | 5 | 4 | 5 |
| 1 4 | 4 0 0 | 5 | 5 | 0 | 0 | 3 | 5 |
| 1 5 | 4 0 0 | 5 | 5 | 0 | 1 | 1 | 5 |
| 1 7 | 4 0 0 | 5 | 5 | 0 | 0 | 4 | 5 |
| 1 8 | 4 0 0 | 5 | 5 | 0 | 5 | 2 | 5 |
| 1 9 | 4 0 0 | 5 | 5 | 0 | 3 | 2 | 5 |
| 2 0 | 4 0 0 | 5 | 5 | 0 | 0 | 1 | 5 |
| 2 1 | 4 0 0 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| 2 2 | 4 0 0 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| 2 3 | 4 0 0 | 5 | 5 | 0 | 2 | 0 | 5 |
| 2 4 | 4 0 0 | 5 | 5 | 0 | 5 | 0 | 5 |
| 2 6 | 4 0 0 | 5 | 5 | 2 | 5 | 0 | 5 |

第 8 表

| 化合物 番 号 | 渠量 g / 10 a | EC | DI | AM | CH | CI |
|------------|----------------|----|----|----|----|----|
| 1 | 4 0 0 | 4 | 3 | 4 | 3 | 5 |
| 3 | 4 0 0 | 3 | 4 | 0 | 1 | 4 |
| 5 | 4 0 0 | 0 | 1 | 3 | 3 | 4 |
| 6 | 4 0 0 | 5 | 5 | 3 | 1 | 4 |
| 7 | 4 0 0 | 4 | 5 | 1 | 1 | 5 |
| 8 | 4 0 0 | 0 | 2 | 3 | 3 | 5 |
| 9 | 4 0 0 | 4 | 5 | 3 | 0 | 5 |
| 1 0 | 4 0 0 | 5 | 5 | 3 | 0 | 5 |
| 1 2 | 4 0 0 | 4 | 5 | 2 | 1 | 5 |
| 1 4 | 4 0 0 | 2 | 3 | 4 | 2 | 5 |
| 1 5 | 4 0 0 | 3 | 5 | 1 | 0 | 5 |
| 1 7 | 4 0 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 5 |
| 1 8 | 4 0 0 | 5 | 4 | 1 | 1 | 5 |
| 1 9 | 4 0 0 | 2 | 3 | 0 | 0 | 4 |
| 2 0 | 4 0 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 4 |
| 2 1 | 4 0 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 4 |
| 2 2 | 4 0 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 5 |

第 1 頁の続き

⑤Int.Cl.⁴

A 01 N 47/34

47/36

47/38

C 07 C 127/19

C 07 D 209/08

213/64

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

B-8519-4H

D-8519-4H

Z-8519-4H

A-8519-4H

Z-6785-4H

7375-4C

6971-4C

⑫発 明 者 石 田 達 麗

山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑫発 明 者 津 留 和 孝

山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑫発 明 者 宮 沢 武 重

静岡県小笠郡菊川町加茂1809番地

⑫発 明 者 山 田 祐 司

静岡県小笠郡菊川町加茂3353番地

⑫発 明 者 中 村 安 夫

静岡県小笠郡菊川町青葉台1丁目14番15号